

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 02-008256

(43) Date of publication of application : 11.01.1990

(51) Int.CI.

C09B 47/04
C09B 67/50
G03G 5/06

(21) Application number : 63-279663

(71) Applicant : MITSUBISHI KASEI CORP

(22) Date of filing : 05.11.1988

(72) Inventor : SUZUKI TETSUYOSHI
MURAYAMA TETSUO
ONO HITOSHI
OTSUKA SHIGENORI
RIN MAMORU

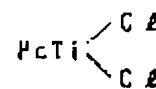
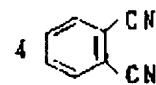
(54) CRYSTALLINE TYPE OXYTITANIUM PHTHALOCYANINE AND ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE SUBSTANCE

(57) Abstract:

NEW MATERIAL: A compound having a clear diffraction peak at 27.3° Bragg angle (2.,±0.2°) in an X-ray diffraction spectrum.

USE: An electric charge generating material, such as photosensitive substance for semiconductor laser printing, capable of providing a highly durable photosensitive substance with high sensitivity and charge stability, highly sensitive to light at long wavelengths and excellent in other electrical characteristics.

PREPARATION: For example, 1,2-dicyanobenzene (o-phthalodinitrile) is reacted with TiCl₄ in an organic solvent (preferably trichlorobenzene, etc.) at 180–250° C to form dichlorotitanium phthalocyanine expressed by formula II (Pc is phthalocyanine residue), which is successively washed with a reaction solvent and alcohols and then treated with hot water until the pH of washings attains 5–7. Thereby, hydrolysis is carried out.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

⑫ 公開特許公報 (A) 平2-8256

⑬ Int. Cl.

C 09 B 47/04
67/50
G 03 G 5/06

識別記号

371

庁内整理番号

7537-4H
7433-4H
6906-2H

⑭ 公開 平成2年(1990)1月11日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 結晶型オキシチタニウムフタロシアニンおよび電子写真用感光体

⑯ 特願 昭63-279663

⑰ 出願 昭60(1985)9月18日

⑱ 特願 昭60-205541の分割

⑲ 発明者 鈴木 哲身 神奈川県横浜市緑区鶴志田町1000番地 三菱化成株式会社
総合研究所内⑲ 発明者 村山 徹郎 神奈川県横浜市緑区鶴志田町1000番地 三菱化成株式会社
総合研究所内⑲ 発明者 小野 均 神奈川県横浜市緑区鶴志田町1000番地 三菱化成株式会社
総合研究所内

⑲ 出願人 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

⑲ 代理人 弁理士 長谷川 一 外1名

最終頁に続く

明細書

1. 発明の名称

結晶型オキシチタニウムフタロシアニン
および電子写真用感光体

2. 特許請求の範囲

(1) X線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$) 27.3° に主たる明瞭な回折ピークを示すことを特徴とする結晶型オキシチタニウムフタロシアニン。

(2) 少くともオキシチタニウムフタロシアニンがバインダーポリマー中に分散した電荷発生層と、電荷移動層が積層した感光層を有する電子写真用感光体において、オキシチタニウムフタロシアニンが、そのX線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$) 27.3° に主たる明瞭な回折ピークを示すことを特徴とする電子写真用感光体。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、特定の結晶型のオキシチタニウムフ

タロシアニン及び該化合物を電荷発生層に用いた電子写真用感光体に関する。

<従来の技術>

従来から、フタロシアニン類、金属フタロシアニン類は、良好な光導電性を示し、例えば電子写真用感光体などに使用されている。

また、近年、従来の白色光のかわりにレーザー光を光源とし、高速化、高画質、ノンインパクト化をメリットとしたレーザービームプリンター等が広く普及するに至り、その要求に耐えうる感光体の開発が盛んである。

特にレーザー光の中でも近年進展が著しい半導体レーザーを光源とする方式が種々試みられており、この場合、該光源の波長は 800nm 前後であることから 800nm 前後の長波長光に対し高感度な特性を有する感光体が強く望まれている。

この要求を満す有機系の光導電性材料としては、スクアリック酸メチル系色素、シアニン系色素、ビリリウム系色素、チアビリリウム系色素、ポリアゾ系色素、フタロシアニン系色素等が知られて

いる。

これらのうち、スクアリック酸メチル系色素、シアニン系色素、ビリリウム系色素、チアビリリウム系色素は、分光感度の長波長化が比較的容易ではあるが、繰返し使用する様な実用上の安定性に欠けており、ポリアゾ系色素は、吸収の長波長化が困難であり、かつ、製造面で、工程が長く、かつ不純物の分離が難しいなどの難点がある。

一方、フタロシアニン系色素は、600 nm 以上の長波長域に吸収ピークを有し、中心金属や、結晶型により、分光感度が変化し、半導体レーザーの波長域で高感度を示すものがいくつか発表されており、精力的に研究開発が行なわれている。

フタロシアニン類は、中心金属の種類により吸収スペクトルや、光導電性が異なるだけでなく、結晶型によってもこれらの物性には差があり、同じ中心金属のフタロシアニンでも、特定の結晶型が電子写真用感光体用に選択されている例がいくつか報告されている。

無金属フタロシアニンでは X 型の結晶型のもの

が、光導電性が高く、かつ 800 nm 以上にも感度があるとの報告があり、又、銅フタロシアニンでは、多くの結晶型の内、 ϵ 型が最も長波長域迄感度を有していると報告されている。

しかし、X 型無金属フタロシアニンは準安定型の結晶型であって、その製造が困難であり、又、安定した品質のものが得にくいという欠点がある。一方、 ϵ 型銅フタロシアニンは、 α や β 型銅フタロシアニンに比べれば分光感度は長波長に伸びているが、800 nm では感度が 780 nm に比べ急激に低下しており、発振波長に振れのある現在の半導体レーザー用には使いにくい性能となっている。このため、多くの金属フタロシアニンが検討され、オキシバナジルフタロシアニン、クロロアルミニウムフタロシアニン、クロロインジウムフタロシアニン、オキシチタニウムフタロシアニン、クロロガリウムフタロシアニン、マグネシウムフタロシアニン、などが、半導体レーザーの様な近赤外光に対して高感度なフタロシアニン類として報告されている。

しかし、これらのフタロシアニンを複写機やプリンター用の電子写真用感光体の電荷発生材料として用いるには、感度だけでなく、多くの要求性能を満足しなければならない。

電気特性としては、初期特性として、半導体レーザー光に対し感度が高いだけでなく、導電性が良好であり、暗減衰が小さいこと、残留電位が小さいことが必要であり、さらに、これらの特性が繰返し使用により大きく変化しないことが要求される。

特に最近は、感光体の長寿命化が重要視され、電気特性が繰返し使用により変化しにくいことが強く求められている。

この点ではまだ十分に満足できるものはない。電気特性は、フタロシアニンの配位金属の種類で大きく異なるが、同じ金属フタロシアニンでも結晶形による特性の差は大きい。

例えば、銅フタロシアニンでは、 α 、 β 、 τ 、 ϵ 型などの結晶形の違いにより、導電性、暗減衰、感度等に大きな差があることが知られている。

(澤田学：染料と薬品」第 24 卷第 6 号、p. 122 (1979)) 又、結晶形により吸収スペクトルが異なることにより、分光感度も変化し、銅フタロシアニンでは ϵ 型の吸収が最も長波長側にあり、分光感度も最も長波長側に伸びている。(熊野勇夫：電子写真学会誌第 22 卷、第 2 号、p. 111 (1984))

この様に結晶形による電気特性の違いは、無金属フタロシアニンや、他の多くの金属フタロシアニンに関し公知であり、電気特性の良好な結晶形をいかにして作るかという点に、多くの努力がなされている。

例えば、金属フタロシアニンの蒸着膜を電荷発生層にする例が多いが、この蒸着膜をジクロロメタンやテトラヒドロフラン等の有機溶剤に浸漬したり、溶剤蒸気にさらすことにより、結晶転移をおこさせ、電気特性を改良する例がアルミニウム、インジウム、チタニウムのフタロシアニンについて報告されている(特開昭 58-158649 号、特開昭 59-44054 号、特開昭 59-495

特開平2-8256 (3)

44号、特開昭59-155851号、特開昭59-166959号各公報参照。)。

その内、特開昭59-49544号および特開昭59-166959号公報には、電子写真用感光体に特定の結晶型のオキシチタニウムフタロシアニンを使用することが報告されている。

特開昭59-49544号公報では、オキシチタニウムフタロシアニンの結晶型としては、プラグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$) = 9.2° 、 13.1° 、 20.7° 、 26.2° 、 27.1° に強い回折ピークを与えるものが好適であると記されており、X線回折スペクトル図が示されている。このスペクトルには、この他にもいくつかのピークがあり、 7° から 8° の間に、上記に次ぐ強度のピークの存在が示されている。

又、特開昭59-166959号公報では、オキシチタニウムフタロシアニンの蒸着膜をテトラヒドロフランの飽和蒸気中に1~24時間放置し、結晶形を変化させて、電荷発生層としている。

X線回折スペクトルは、ピークの数が少なく、

かつ幅が広く、プラグ角(2θ) = 7.5° 、 12.6° 、 13.0° 、 25.4° 、 26.2° 、 28.6° に強い回折ピークを示すことが特徴として示されている。

これら、公知のオキシチタニウムフタロシアニンは、主に蒸着により、電荷発生層を形成するものであり、しかも蒸着後に溶媒蒸気にさらして結晶転移をおこさせる操作により、ようやく実用に耐える電荷発生層を得ているが、蒸着法は塗布方式に比べ、設備投資額が大きく、しかも量産性に劣るためコスト高になるので好ましくない。

オキシチタニウムフタロシアニンを用いた感光体の性能が条件により変化するのは、オキシチタニウムフタロシアニンがいくつかの結晶型を有し、しかも結晶型により電気特性が異なることによる。

本発明者らは、上記の点に留意し、試験検討して、先に、ジクロロチタニウムフタロシアニンを熱水懸濁し、N-メチルビロリドン処理して得られるオキシチタニウムフタロシアニンが塗布方式に適していることを提案した(特願昭59-23

0982)。

かかる処理方法により得られるオキシチタニウムフタロシアニンは、従来の方法により得られるものに比べて一般に良好な電気特性を示すが、本発明者らが更に検討したところ、処理条件により少なくとも複数種の結晶型のものが生成しこれらの結晶型間においても電気特性的に差異がある事を確認した。

本発明者らの検討によれば、特に、熱水懸濁の際、その濁液のpHが5~7付近になるまで充分洗浄すること(特願昭60-12194)により得られた化合物はそのX線回折スペクトルにおいてプラグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$) 27.3° に主たる明瞭な回折ピークを示し、電子写真用感光体の電荷発生材料として使用した場合、感度、帶電性、暗滅衰、残留電位等が極めて良好でバランスのとれた電気特性を有することを知得して、本発明を完成するに至った。

＜発明の目的＞

本発明の目的は、半導体レーザー用の近赤外光

に対し高感度で、電気特性にすぐれ、かつ製造しやすい特定の結晶形を有する金属フタロシアニンを用いて750~800nm付近の長波長光に対し高感度でかつ他の電気特性も良好なオキシチタニウムフタロシアニン及び該化合物を使用する電子写真用感光体を提供しようとするものである。

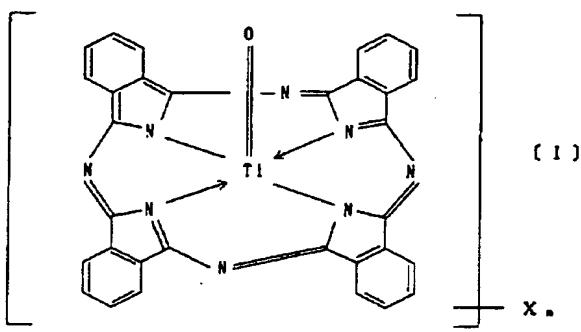
＜発明の構成＞

すなわち本発明の要旨は、X線回折スペクトルにおいて、プラグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$) 27.3° に主たる明瞭な回折ピークを示すことを特徴とする結晶型オキシチタニウムフタロシアニンおよび少くともオキシチタニウムフタロシアニンがバイオレットポリマー中に分散した電荷発生層と、電荷移動層が積層した感光層を有する電子写真用感光体において、オキシチタニウムフタロシアニンが、そのX線回折スペクトルにおいて、プラグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$) 27.3° に主たる明瞭な回折ピークを示すことを特徴とする電子写真用感光体に存する。

本発明を詳細に説明すると、本発明の結晶型オ

キシチタニウムフタロシアニンは、そのX線回折スペクトルにおいてブラング角($2\theta \pm 0.2^\circ$) 27.3° に主たる明瞭な回折ピークを示す特徴あるオキシチタニウムフタロシアニンであって、他に回折ピークがあったとしてもその強度がブラング角 27.3° の回折ピークに対して、40%以下、より好ましくは35%以下であるものが好ましい性質を示す。

オキシチタニウムフタロシアニンとしては、例えば、下記一般式(I)

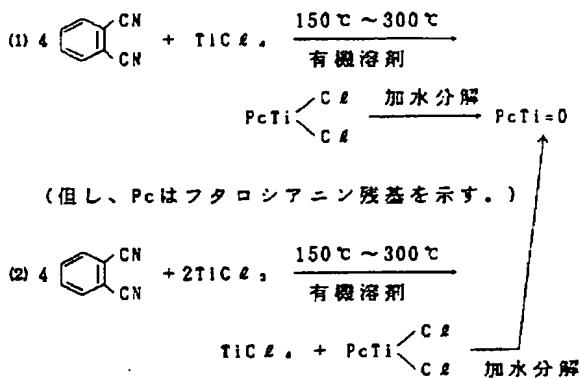


(式中、Xはハロゲン原子を表わし、nは0から1迄の数を表わす。)

で示されるものが挙げられる。

前記一般式(I)において、Xが塩素原子でnが0から0.5迄のものが好ましい。

本発明に用いるオキシチタニウムフタロシアニンは、例えば1,2-ジシアノベンゼン(1-フタロジニトリル)とチタン化合物から例えば下記(1)又は(2)に示す反応式に従って容易に合成することができる。



すなわち、1,2-ジシアノベンゼン(フタロジニトリル)とチタンのハロゲン化物を、不活性溶剤中で加熱し、反応させる。

チタン化合物としては、四塩化チタン、三塩化チタン、四臭化チタンなどを用いることができるが、四塩化チタンがコストの面で好ましい。不活性溶剤としては、トリクロロベンゼン、 α -クロロナフタレン、 β -クロロナフタレン、 α -メチルナフタレン、メトキシナフタレン、ジフェニルエーテル、ジフェニルメタン、ジフェニルエタン、エチレングリコールジアルキルエーテル、ジエチレングリコールジアルキルエーテル、トリエチレングリコールジアルキルエーテル等の反応に不活性な高沸点有機溶剤が好ましい。

反応温度は通常 $150\sim 300^\circ\text{C}$ 、特に $180\sim 250^\circ\text{C}$ が好ましい。

反応後生成したジクロロチタニウムフタロシアニンを識別し、反応に用いた溶剤で洗浄し、反応時に生成した不純物や、未反応の原料を除く。

次に、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類や、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等のエーテル類等の不活性溶剤で、洗浄し反応に用いた溶剤を除去する。

次いで得られたジクロロチタニウムフタロシアニンは、热水で処理することにより、オキシチタニウムフタロシアニンとなる。热水処理は、洗液のpHが約5~7になるまで繰返し行なうことが望ましい。

この様にして生成する結晶型オキシチタニウムフタロシアニンはそのX線解析スペクトルにおいてブラング角($2\theta \pm 0.2^\circ$) 27.3° に明瞭な回折ピークを示す以外は、ピークが幅広くなってしまい明確にその値は規定できない。

なお、所望により热水処理したオキシチタニウムフタロシアニンは公知の有機溶剤等により懸濁洗浄して残留水分等を除去してもよい。

その際、公知の有機溶剤としては、得られた結晶型が他の結晶型に転移しない様な溶剤、例えばメタノール、アセトン、テトラヒドロフラン、ジ

オキサン、酢酸等が挙げられ、これらは単独でも、任意の割合で混合して使用する事もできるが、溶剤の種類は上記に限定されるものではない。

又、本発明の結晶型オキシチタニウムフタロシアニンは、上記の製造方法により製造される結晶型オキシチタニウムフタロシアニンのみに限定されるものでなく、例えば他の結晶型のオキシチタニウムフタロシアニンからも適当な処理により製造可能なのであって、いかなる製造方法により製造される結晶型オキシチタニウムフタロシアニンであってもそのX線回折スペクトルにおいてラック ($2\theta \pm 0.2^\circ$) 27.3° に主たる明瞭な回折ピークを示す限り包含するものである。

かくして、本発明の結晶型オキシチタニウムフタロシアニンを得ることができる。

本発明の感光体につき、更に詳細に説明すると、本発明の感光体は、電荷発生層と電荷移動層が積層された積層型感光体であり、少なくとも、導電性支持体と電荷発生層、電荷移動層から成る。電荷発生層と電荷移動層は、通常は、電荷発生層の

キシチタニウムフタロシアニン粒子とバインダー、ポリマーおよび必要に応じ有機光導電性化合物、色素、電子吸引性化合物等を溶剤に溶解あるいは分散して得られる塗布液を塗布乾燥して得られる。バインダーとしては、ステレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、ビニルアルコール、エチルビニルエーテル等のビニル化合物の重合体および共重合体、ポリビニルアセタール、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、セルロースエステル、セルロースエーテル、フェノキシ樹脂、けい素樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。オキシチタニウムフタロシアニンとバインダー、ポリマーとの割合は、特に制限はないが、一般には、オキシチタニウムフタロシアニン100重量部に対し、5~50.0重量部、好ましくは、20~300重量部のバインダー、ポリマーを使用する。

電荷発生層の膜厚は、0.05~5μm、好ましくは0.1~2μmになる様にする。

電荷発生層から電荷キャリヤーが注入される。

上に電荷移動層が積層された構成をとるが、逆の構成でもよい。

又、これらの他に、接層、ブロッキング層等の中間層や、保護層など、電気特性、機械特性の改良のための層を設けてもよい。導電性支持体としては周知の電子写真感光体に採用されているものがいずれも使用できる。具体的には例えばアルミニウム、ステンレス、鋼等の金属ドラム、シートあるいはこれらの金属箔のラミネート物、蒸着物が挙げられる。更に、金属粉末、カーボンブラック、ヨウ化銅、高分子電解質等の導電性物質を適当なバインダーとともに塗布して導電処理したプラスチックフィルム、プラスチックドラム、紙、紙管等が挙げられる。また、金属粉末、カーボンブラック、炭素繊維等の導電性物質を含有し、導電性となったプラスチックのシートやドラムが挙げられる。又、酸化スズ、酸化インジウム等の導電性金属酸化物で導電処理したプラスチックフィルムやベルトが挙げられる。これらの導電性支持体上に形成する電荷発生層は、本発明の結晶型オ

電荷移動層は、キャリヤーの注入効率と移動効率の高いキャリヤー移動媒体を含有する。

キャリヤー移動媒体としては、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリスチリルアントラセンの様な側鎖に複素環化合物や総合多環芳香族化合物を側鎖に有する高分子化合物、低分子化合物としては、ビラゾリン、イミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、カルバゾール等の複素環化合物、トリフェニルメタンの様なトリアリールアルカン誘導体、トリフェニルアミンの様なトリアリールアミン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、N-フェニルカルバゾール誘導体、ステルベン誘導体、ヒドロゾン化合物などが挙げられ、特に、置換アミノ基やアルコキシ基の様な電子供与性基、あるいは、これらの置換基を有する芳香族環基が置換した電子供与性の大きい化合物が挙げられる。さらに、電荷移動層には必要に応じバインダー、ポリマーが用いられる。バインダー、ポリマーとしては、上記キャリヤー移動媒体との相溶性が良く、塗膜形成後にキャリヤー移動媒

体が結晶化したり、相分離することのないポリマーが好ましく、それらの例としては、ステレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、ブタジエン等のビニル化合物の重合体および共重合体、ポリビニルアセタール、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリウレタン、セルロースエステル、セルロースエーテル、フェノキシ樹脂、けい素樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。キャリヤー移動媒体が高分子化合物の場合は、特にバインダーポリマーを用いなくてよいが、可とう性の改良等で混合することも行なわれる。低分子化合物の場合は、成膜性のため、バインダーポリマーが用いられ、その使用量は、通常キャリヤー移動媒体100重量部に対し50～3000重量部、好ましくは70～1000重量部の範囲である。電荷移動層にはこの他に、塗膜の機械的強度や、耐久性向上のための種々の添加剤を用いることができる。

この様な添加剤としては、周知の可塑剤や、種

々の安定剤、流動性付与剤、架橋剤等が挙げられる。

〔発明の効果〕

この様にして得られる本発明の電子写真用感光体は高感度で、残留電位が低く帶電性が高く、かつ、繰返しによる変動が小さく、特に、画像濃度に影響する帶電安定性が良好であることから、高耐久性感光体として用いることができる。又750～800nmの領域の感度が高いことから、特に半導体レーザプリンタ用感光体に適している。

〔実施例〕

以下に製造例および実施例をあげて本発明を更に具体的に説明する。

製造例

フタロジニトリル97.5gをマークロロナフタレン750mL中に加え、次に窒素雰囲気下で四塩化チタン22mLを滴下する。滴下後昇温し、攪拌しながら200～220℃で3時間反応させた後、放冷し、100～130℃で熱時濾過し、100℃に加熱したマークロロナフタレン200

mLで洗浄した。得られた粗ケーキを、マークロロナフタレン300mL、次にメタノール300mLで室温にて懸洗し、さらに、メタノール800mLで1時間熱懸洗を数回行ない、得られたケーキを水700mL中に懸濁させ、2時間熱懸洗を行なった。

濾液のpHは1以下であった。热水懸洗を濾液のpHが6～7になるまで繰返した。

得られたオキシチタニウムフタロシアニンのX線回折スペクトルを図-1に示す。

図-1から明らかな様に、ブラッグ角(2θ=0.2°)で27.3°に鋭いピークを示すが、他のピークは幅広いピークとなっている。

次に、オキシチタニウムフタロシアニンの吸収スペクトルを測定するために、後述する実施例の方法によりオキシチタニウムフタロシアニンの分散液を調製し、100μmの膜厚のポリエステルフィルムに塗布、乾燥しオキシチタニウムフタロシアニン顔料の分散層を形成し、吸収スペクトルを測定した。

吸収スペクトルを図-2に示す。

実施例

製造例で製造したオキシチタニウムフタロシアニン0.4g、ポリビニルブチラール0.2gを4-メトキシ-4-メチル-2-ペンタノン30gと共に、サンドグラインダーで分散し、この分散液をポリエステルフィルム上に蒸着したアルミ蒸着層の上にフィルムアブリケータにより乾燥膜厚が0.3g/m²となる様に塗布、乾燥し、電荷発生層を形成した。

この電荷発生層の上に、N-メチル-3-カルバゾールカルバルデヒドジフェニルヒドラゾン70部、p-ニトロベンゾイルオキシベンザルマロンニトリル2部およびポリカーボネート樹脂(三塗化成社製、ノバレックス8025A)100部から成る膜厚13μmの電荷移動層を積層し、積層型の感光層を有する電子写真感光体を得た。

この感光体の感度として半減露光量(E1/2)を静電複写紙試験装置(川口電機製作所製モデルSP-428)により測定した。すなわち、暗所

でコロナ電流が $22 \mu A$ になる様に設定した印加電圧によるコロナ放電により感光体を負帯電し、次いで 5 lux の照度の白色光により露光し、表面電位が -450 V から -225 V に半減するに要した露光量 ($E_{1/2}$) を求めた所、 $0.70 \text{ lux} \cdot \text{sec}$ であった。このときの感光体の帯電圧（初期の表面電位）は -540 V 、暗減衰は 34 V/sec 、露光 10 秒後の表面電位（残留電位）は -26 V であった。又、コロナ電流 $50 \mu A$ の条件での帯電圧は -788 V であった。

次に、この感光体を帯電後、暗減衰 0.4 秒、 0.01 lux の白色光を 2.0 秒露光するサイクルにより繰返し特性の評価を行なった。 2000 回繰返し後の帯電圧は、初期の 84.4% であった。

4. 図面の簡単な説明

図-1 は本発明の結晶型オキシチタニウムフタロシアニンの X 線回折スペクトル、図-2 は、その吸収スペクトルを示す。

図-2

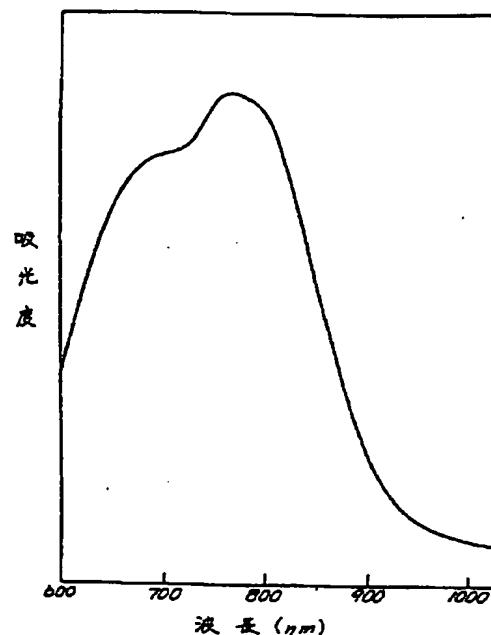
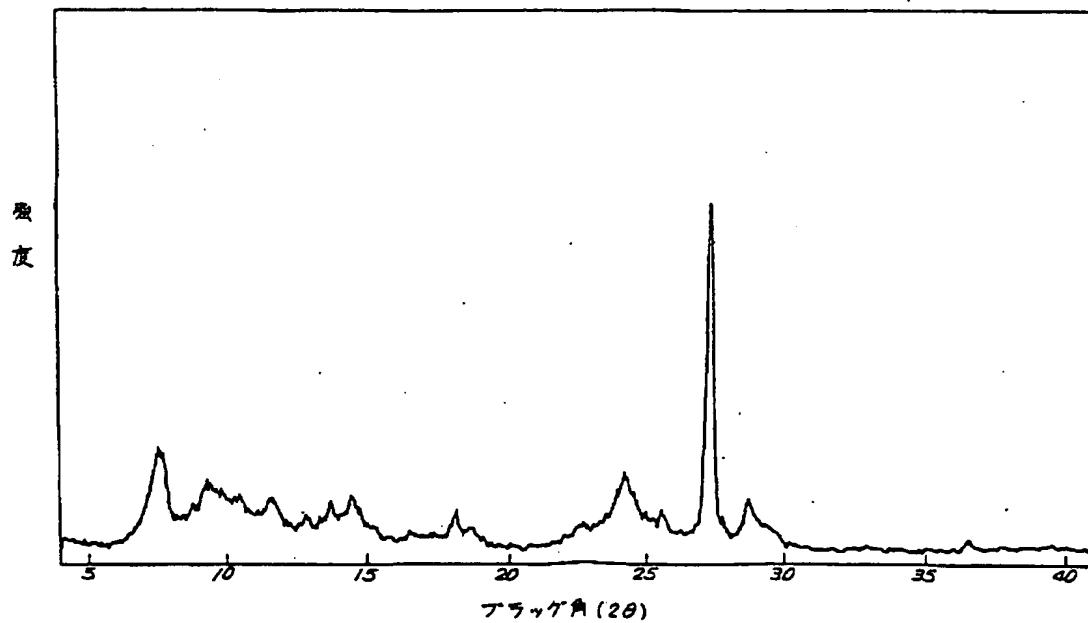


図-1



第1頁の続き

②発明者 大塙 重徳 神奈川県横浜市緑区鶴志田町1000番地 三菱化成株式会社
総合研究所内

②発明者 臨 護 神奈川県横浜市緑区鶴志田町1000番地 三菱化成株式会社
総合研究所内